

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

<input type="checkbox"/>	Generate Collection	<input type="button" value="Print"/>
--------------------------	---------------------	--------------------------------------

L5: Entry 1 of 2

File: DWPI

May 19, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-214264

DERWENT-WEEK: 199747

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Purified chlorogenic acid prepn. - involves contact-treatment of extracted prod. from raw coffee bean using porous polymer resin treated with alkaline aq. soln.

PATENT-ASSIGNEE: HASEGAWA CO LTD (HASE)**PRIORITY-DATA:** 1990JP-0265202 (October 4, 1990)

<input type="button" value="Search Selected"/>	<input type="button" value="Search ALL"/>	<input type="button" value="Clear"/>
--	---	--------------------------------------

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 04145049 A</u>	May 19, 1992		004	C07C069/732
<input type="checkbox"/> <u>JP 2665990 B2</u>	October 22, 1997		003	C07C069/732

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04145049A	October 4, 1990	1990JP-0265202	
JP 2665990B2	October 4, 1990	1990JP-0265202	
JP 2665990B2		JP 4145049	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C07C 67/56; C07C 69/732; C09K 15/08**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 04145049A**BASIC-ABSTRACT:**

The process comprises (1) contact-treatment of extn. prod. from raw coffee bean with water-contg. solvent, using porous polymer resin of styrene-divinyl benzene or methacrylate; and (2) treatment of the polymer resin with dilute alkaline aq. soln. for selective sepn. of chlorogenic acids. Pref. water-contg. solvent is methanol cong. 5-95 wt.% of water; porous resin contg. styrene-divinyl benzene is Dia Ion SP-207 (RTM); and that contg. methacrylate is Dia Ion HP1MG (RTM). The alkaline aq. soln. is that contg. 0.2-2 wt.% of NaOH or Na₂CO₃.

USE/ADVANTAGE - Purified chlorogenic acid obtd. from coffee bean is useful for antioxidant in food and pharmaceuticals.

In an example, granule of coffee raw bean (600g) and 70% methanol (2400g) are stirred at 65 deg. C for 3 hrs. to form coffee extract soln., which is condensed, and formed into mixt. (1000g) with addn. of water and edible salt (100g). The mixt. is treated with SP-207 (RTM) (400ml) contained in column. The column is cleaned

with water, and treated with 0.5% Na₂C₀₃ aq. soln. to obtain elution soln., which is treated with column of SK-116 of cationic exchange resin (200 ml) to obtain purified chlorogenic acid (33g) contg. no caffeine and trigonelline

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04145049A
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: B05 B07 D13 E14
CPI-CODES: B10-C03; B12-M06; D03-H01P; E10-C03;

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

⑯ 公開特許公報 (A) 平4-145049

⑮ Int. Cl. 5

C 07 C 69/732
67/56
C 09 K 15/08

識別記号 庁内整理番号

乙 6516-4H
6917-4H

⑯ 公開 平成4年(1992)5月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 精製クロロゲン酸の製造方法

⑮ 特 願 平2-265202

⑯ 出 願 平2(1990)10月4日

⑰ 発明者 稲 波 治 神奈川県川崎市中原区苅宿335 長谷川香料株式会社川崎
研究所内⑰ 発明者 田 村 至 神奈川県川崎市中原区苅宿335 長谷川香料株式会社川崎
研究所内

⑰ 出 願人 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

旦月 稲田

1. 発明の名称

精製クロロゲン酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

コーヒー生豆の水性溶媒抽出物をステレン・ジビニルベンゼン系又はメタクリル酸エステル系多孔性重合樹脂と接触処理し、次いで該樹脂を稀アルカリ水溶液で処理してクロロゲン酸類を選択的に溶離採取することを特徴とする精製クロロゲン酸の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、飲食品、保健衛生・医薬品等の天然抗酸化剤として有用な精製クロロゲン酸の製造方法に關し、更に詳しくは、カフェイン等の不純物を含有しない高純度の精製クロロゲン酸の製造方法に関する。

[従来の技術]

生のコーヒー豆中には、クロロゲン酸、カフェイン、フェルラ酸、p-クマール酸及びトコフェ

ロール等の抗酸化性物質が含有されていることは公知である。また、生のコーヒー豆からこれら抗酸化性成分を採取する提案も幾つかなされており、例えば、生コーヒー豆粉の水性スラリーを蛋白質分解酵素および/または纖維素分解酵素の存在下で処理し、その水性抽出物を濃縮して濃厚溶液とするか、凍結乾燥又は噴霧乾燥することからなる食用天然抗酸化物質の製造方法(特開昭58-138347号公報)或は生コーヒー豆粉を還流下に水抽出し、生成する水性抽出液を濃縮して濃厚溶液とするか、凍結乾燥又は噴霧乾燥することを特徴とする食用天然抗酸化物質の製造法(特公昭61-30549号公報)、更に生コーヒー豆を粗粉碎し、脱脂し、次いで平均粒径100μm以下に微粉碎するか又は生コーヒー豆を直ちに平均粒径100μm以下に微粉碎し、次いで脱脂し、得られた微粉末を熱水抽出し、抽出液を必要に応じて濃縮及び/又は乾燥することからなる、食品用天然抗酸化剤の製造方法(特開昭62-111671号公報)等が提案されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら上記の如き先行技術によって得られる抽出物は水性溶媒に可溶な成分が全て抽出される結果、いずれの場合もクロロゲン酸の純度が著しく低く、且つ、異味異臭及び着色物質をも含有し、抗酸化剤としては到底満足できるものではなかった。しかもその不純物の大部分を占めるカフェインは、その生理活性の強さ故に、しばしば該抗酸化剤の利用上の制限要因となるという重大な課題があった。

これに対して、未焙煎のコーヒー豆から水性媒体で抽出して得られた抽出液を、揮発性カルボン酸の陰イオンを付加した形の陰イオン交換樹脂を使用してクロロゲン酸を吸着除去する生コーヒー豆抽出液中のクロロゲン酸含有量を減少させ、再び生コーヒー豆と併せて乾燥する未焙煎コーヒー中のクロロゲン酸含有量の減少方法が提案されているが（特開昭59-135840号公報）、この公報にはクロロゲン酸の精製方法に関しては具体的に開示されていない。

また、特表昭63-502434号公報には生コーヒー

豆、コケモモの葉等の植物原料を抽出することによってクロロゲン酸を分離、回収し、得られた抽出物を架橋した修飾多糖類からなるモレキュラーシーブを用いた濃過クロマトグラフィーによってクロロゲン酸を不純物から分離し、該クロロゲン酸及び／又はクロロゲン酸を含まない抽出物を回収する方法が開示されているが、この方法は煩雑であり実用的方法とは言えない。

【課題を解決するための手段】

樹脂吸着法による特定物質の精製手段は極めて一般的な方法であるが、コーヒー生豆の水抽出液を常法により合成樹脂吸着剤と接触処理して抗酸化性物質等を吸着せしめ、次いで、例えばメタノール、エタノール等の溶媒で溶離するとクロロゲン酸等の抗酸化性物質のみならずカフェインその他の樹脂に吸着されていた全ての物質が脱着してしまい、純度の高いクロロゲン酸を得ることができなかった。

本発明者らは、上記の如き多くの課題を解決すべく観察研究した。その結果、生コーヒー豆の水

性溶媒抽出物をステレン・ジビニルベンゼン系又はメタクリル酸エステル系多孔性重合樹脂（以下単に合成吸着剤と称することがある）と接触処理し、次いで稀アルカリ水溶液で酸性物質を溶離採取することによって、カフェインを全く含有しないほぼ純粋なクロロゲン酸及びその同族体を、容易な手段で工業的に極めて有利に取得できることを見いだし本発明を完成した。

従って本発明の目的は、カフェインを含有しない高純度のクロロゲン酸を提供するにある。以下、本発明について具体的に説明する。

本発明において利用するコーヒー生豆は、例えば、アラビカ種、ロブスタ種及びリベリカ種等のいずれでも良く、その種類、産地を問わざいかなるコーヒー生豆でも利用することができる。

かかるコーヒー生豆からクロロゲン酸を抽出する水性溶媒としては、例えば、水及び含水水混和性有機溶媒、例えば、含水率約5重量%以上、好ましくは含水率約5～約90重量%のメタノール、エタノール、2-ブロバノール、アセトン、メチ

ルエチルケトン等の含水水混和性有機溶媒を例示することができる。殊に含水エタノールを好ましく挙げることができる。

これらの水または含水水混和性有機溶媒は通常、コーヒー生豆粉碎物1重量部に対して約2～約50重量部を使用し、温度約20～約80℃にて抽出を行う。抽出操作はバッチ式又はカラムによる連続式等の従来既知の抽出方法をそのまま採用することができる。

得られた抽出液は、水抽出の場合はそのまま、また含水水混和性有機溶媒抽出液の場合は、蒸留などの手段によって該有機溶媒の含有量を、例えば約5重量%以下とした後、合成吸着剤と接触処理することによってコーヒー生豆抽出液中のクロロゲン酸及びその同族体、カフェイン及びトリゴネリン等の抽出成分を該吸着剤に吸着せしめることができる。その際に、例えば食塩などの塩析剤を添加して吸着効率を高めることもできる。かかる塩析剤の添加量としては、一般的にはコーヒー生豆抽出液に対して約2～約20重量%程度が採

用される。

本発明において利用するステレン・ジビニルベンゼ系多孔性樹脂吸着剤としては、例えば、比表面積約300～約700m²/g；細孔容積約0.7～約1.1ml/g；細孔半径約50～約1300Åの範囲の物性を有する樹脂を挙げることができる。このような合成吸着剤は市場で容易に入手することができ、例えば、ダイヤイオンHP10、同HP20、同HP30、同HP40、同HP50；、同SP206、同SP207(以上三麦化成)；アンバーライトXAD-2、同XAD-4(以上Rohm & Haas社)；日立ゲル#3010、同#3011、同#3019(以上日立化成)等を挙げることができる。

また、メタアクリル酸エステル系合成樹脂吸着剤としては、上記ステレン・ジビニルベンゼン系合成樹脂吸着剤と同程度の比表面積、細孔容積及び細孔半径を有する樹脂を例示することができ、かかる樹脂の市販品としては、例えば、ダイヤイオンHP1MG、同2MG(三麦化成)；アンバーライトXAD-7、同XAD-8i(Rohm & H

aas)等を挙げることができる。

このような合成樹脂吸着剤との接触処理はバッチ式、カラムによる連続処理等のいかなる態様も採用することができるが、一般的には該樹脂を充填したカラムによる連続処理が採用される。

上記接触処理の条件は、コーヒー豆の種類、抽出液の濃度などに応じて適宜に選択することができるが、例えば、カラムによる連続処理の条件としては、陽イオン交換樹脂1容量に対して約1～約50容量のコーヒー抽出液を、液温約10～約30°C、SV約0.5～約2程度の流速で通液するとき条件を例示することができる。

次いで、該合成樹脂吸着剤を稀アルカリ水溶液で脱着処理するとにより、クロロゲン酸及びその同族体を選択的に溶出せしめ、カフェイン及びトリゴネリン等の不要な成分を排除した純度の高いクロロゲン酸を得ることができる。

かかるアルカリ性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カ

リウム等を挙げることができる。本発明において利用する稀アルカリ水溶液としては、上記のごときアルカリ性物質の約0.2～約2重量%水溶液を例示することができる。

かくして得られた溶離液を既知の有機酸、無機酸を用いて中和することにより本発明の高純度のクロロゲン酸を得ることができる。また、かかる中和処理に代えて、予めH型にしておいた陽イオン交換樹脂と接触させて、該溶液の酸性を酸性側にすることによって中和による生成塩を含有しない、更に純度の高いクロロゲン酸を得ることができる。

更に所望により、得られた溶出液を減圧又は常圧にて濃縮し、濃縮液とすることもできる。或はまた、該濃縮液をそのまま、又は濃縮液にデキストリン類、デンプン類、天然ガム類、糖類その他の賦形剤を添加して噴霧乾燥、真空乾燥その他の既知の方法により乾燥して、粉末状、顆粒状その他の任意の固体形態とすることもできる。

以下、実施例により本発明の好ましい態様を更

に詳しく説明する。

【実施例】

実施例1

コーヒー生豆粉碎物600gに70%メタノール2400gを加えて65°Cで3時間攪拌抽出した。冷却後固・液分離を行い、抽出液を減圧濃縮してメタノールを除去した。得られた濃縮物に食塩100g及び水を加えて総量1000gに調整した。この溶液を、合成吸着剤(SP-207)400mlを充填したカラムにSV=1.0で通液して抽出物を吸着させた。引き続きカラムに水を流して洗浄後、0.5%炭酸ナトリウム水溶液2800gをSV=1.0で流し酸性物質を溶離させた。得られた溶出液を引き続き陽イオン交換樹脂(SK-116)200mlを充填したカラムに通液した後減圧乾燥して本発明の精製クロロゲン酸33gを得た。この精製クロロゲン酸は純度80%以上で、カフェイン及びトリゴネリンは検出されなかった。

実施例2

コーヒー生豆(ジャバロブスター)粉碎物10kgに

特開平4-145049 (4)

70% エタノール 4 kg を加えて 70°C で 3 時間攪拌抽出した。冷却後固・液分離を行い、抽出液を減圧濃縮してメタノールを除去した。得られた濃縮物に食塩 250 g 及び水を加えて総量 2500 g に調整した。この溶液を、合成吸着剤 (S P - 207) 400ml を充填したカラムに SV - 1.0 で通液して抽出物を吸着させた。引き続きカラムに水を流して洗浄後、1% 炭酸ナトリウム水溶液 5 kg を SV = 1.0 で流し酸性物質を溶離させた。得られた溶出液を引き続き陽イオン交換樹脂 (S K - 1 B) 200 ml を充填したカラムに通液した後減圧乾固して本発明の精製クロロゲン酸 68 g を得た。このものはクロロゲン酸とその同族体からなり、カフェイン及びトリゴネリンは検出されなかった。

実施例 3

コーヒー生豆 (ジャバロブスター) 粉碎物 500 g をカラムに充填し、50% エタノール 2 kg を SV = 1、カラム温度 70°C で通液し、クロロゲン酸を抽出した。抽出液を減圧濃縮してエタノールを除去した後、濃縮物に食塩 120 g 及び水を加えて総量

1200 g に調整した。この溶液を、合成吸着剤 (S P - 207) 400ml を充填したカラムに SV = 1.0 で通液してクロロゲン酸を吸着させた。引き続きカラムに水を流して洗浄後、0.5% 炭酸ナトリウム水溶液 2.5 kg を SV = 0.5 で通液しクロロゲン酸を脱着させた。得られた溶出液を塩酸で中和後減圧乾固して本発明の精製クロロゲン酸 46 g を得た。このクロロゲン酸は食塩約 8% を含有し、カフェイン及びトリゴネリンは検出されなかった。

【発明の効果】

本発明によれば、コーヒー生豆の水性溶液抽出物をステレン・ジビニルベンゼン系又はメタクリル酸エステル系多孔性重合樹脂に吸着せしめ、次いで稀アルカリ水溶液で溶離するという簡便な手段により工業的に極めて有利にカフェインを除去することができ、異味異臭がなく、高純度、高收率で且つ安価に精製クロロゲン酸を得ることができる。

本発明によって得られる精製クロロゲン酸は、カフェイン、トリゴネリンその他不都合な不純物

を含有しないので、従来品のごとき用途、添加量などの制約もなく、飲食品、保健衛生・医薬品などに配合して、安全で持続性に優れた抗酸化性を付与することができる。殊に飲食品における褪色防止剤及びフレーバー劣化防止剤として優れた効果を有する天然抗酸化剤として有用である。

特許出願人 長谷川香料株式会社